

[MENU]

[SEARCH]

[INDEX]

[DETAIL]

[BACK]

[NEXT]

2 / 5

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-256832

(43)Date of publication of application : 09.10.1995

(51)Int.CI. B32B 27/30
B32B 27/00
C08F 2/48
H05K 3/00

(21)Application number : 06-047510 (71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 17.03.1994 (72)Inventor : YANAGASE AKIRA
FUJIWARA TADAYUKI
OTANI HIROYUKI

(54) CROSSLINK CURABLE RESIN COMPOSITION LAMINATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thin crosslink curable resin composition laminate which can be used as metal working resist and high resolution by laminating a support film, a crosslink curable resin layer made of specific crosslink curable resin composition having a specific thickness value and a protective film.

CONSTITUTION: A crosslink curable resin composition laminate is formed of a support film, a crosslink curable resin layer and a protective film. Crosslink curable resin composition for forming the layer is formed of thermoplastic polymer for binder in which one type of α, β -unsaturated carboxyl group-containing monomer having 3-15 carbons atoms of a range of 15-35wt.% is copolymerized with other copolymerizable monomer of 85-65wt.%, one type of crosslinkable monomer having two or more ethylene unsaturated groups in one molecule, photopolymerization initiator and ultraviolet absorber, wherein 0.01-10 pts.wt. of the absorbent is contained in total 100 pts.wt. of the thermoplastic polymer and the crosslinkable monomer. A thickness of the layer is 1-30 μ m.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*protective
Curable — 130 μ m
SUPPORT*

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-256832

(43)公開日 平成7年(1995)10月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/30	A	8115-4F		
27/00	A	8413-4F		
C 0 8 F 2/48	MDP			
H 0 5 K 3/00	F			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平6-47510

(22)出願日 平成6年(1994)3月17日

(71)出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
(72)発明者	柳ヶ瀬 昭 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央研究所内
(72)発明者	藤原 匡之 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央研究所内
(72)発明者	大谷 博行 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央研究所内

(54)【発明の名称】架橋硬化型樹脂組成物積層体

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 支持フィルムと架橋硬化型樹脂層と保護フィルムとを順次積層してなる積層体であって、架橋硬化型樹脂層Bが、3～15個の炭素原子を有する α 、 β -不飽和カルボキシル基含有単量体の少なくとも1種を15～35重量%なる範囲で他の共重合可能な単量体85～65重量%と共に重合したバインダー用熱可塑性重合体、1分子中に2個以上のエチレン性不飽和基を有する少なくとも1種の架橋性単量体、光重合開始剤及び紫外線吸収剤とから構成され、紫外線吸収剤が、バインダー用熱可塑性重合体と架橋性単量体の合計100重量部に対して0.01～1.0重量部含有され、架橋硬化型樹脂層の厚みが1～30 μ mであることを特徴とする。

【効果】 本発明による積層体は、基材の金属表面での反射(ハレーション)を効果的に防止し、金属加工に必要な高解像度を有している。

〔特許請求の範囲〕

〔請求項1〕 支持フィルム(A)と架橋硬化型樹脂層(B)と保護フィルム(C)とを順次積層してなる架橋硬化型樹脂組成物積層体であって、架橋硬化型樹脂層(B)が、3～15個の炭素原子を有するα, β-不飽和カルボキシル基含有単量体の少なくとも1種を15～35重量%なる範囲で他の共重合可能な単量体85～65重量%と共に重合したバインダー用熱可塑性重合体(b-1)、1分子中に2個以上のエチレン性不飽和基を有する少なくとも1種の架橋性単量体(b-2)、光重合開始剤(b-3)及び紫外線吸収剤(b-4)とから構成され、紫外線吸収剤(b-4)が、バインダー用熱可塑性重合体(b-1)と架橋性単量体(b-2)の合計100重量部に対して0.01～10重量部含有され、架橋硬化型樹脂層(B)の厚みが1～30μmであることを特徴とする架橋硬化型樹脂組成物積層体。

〔請求項2〕 請求項1において、架橋硬化型樹脂組成物(B)を構成するバインダー用熱可塑性重合体(b-1)を構成する他の共重合可能な単量体が、一般式

〔I〕

〔化1〕



(式中、RはH、1～6個の炭素原子を有するアルキル基又はハロゲン原子である。)で示される化合物及びその環置換誘導体よりなる群から選ばれる一種又はそれ以上の化合物から成る第2の重合性化合物類を2～25重量%なる範囲で用い、更に、アルキル基が1～8個の炭素原子を有するアルキルアクリレート及びヒドロキシアルキル基が2～8個の炭素原子を有するヒドロキシアルキルアクリレートより成る群から選ばれる一種又はそれ以上の化合物から成る第3重合性物質10～40重量%と、アルキル基が1～8個の炭素原子を有するアルキルメタクリレート及びヒドロキシアルキル基が2～8個の炭素原子を有するヒドロキシアルキルメタクリレートより成る群から選ばれる1種又はそれ以上の化合物から成る第4重合性物質30～70重量%であることを特徴とする架橋硬化型樹脂組成物積層体。

〔発明の詳細な説明〕

〔0001〕

〔産業上の利用分野〕 本発明はアルカリ性水溶液によって現像可能な光重合性樹脂組成物を有する積層体に関するものである。

〔0002〕

〔従来の技術〕 近年、プリント配線板作製用フォトレジストとして、架橋硬化型樹脂層を保護フィルムと支持フィルムとでサンドイッチ状に挟んだ構造の、いわゆるドライフィルムレジストが広く使用されている。

〔0003〕 架橋硬化型樹脂層としては、未露光部を塩素系有機溶剤で現像除去する溶剤現像型と、未露光部をアルカリ水溶液によって現像除去するアルカリ現像型とが知られているが、環境への影響及び製造コストの有利さからアルカリ現像型のドライフィルムレジストが主流になっている。

〔0004〕 保護フィルムと支持フィルムとを有するアルカリ現像型ドライフィルムレジストの使用方法は、まず、該ドライフィルムレジストより保護フィルムを剥離しながら架橋硬化型樹脂面を銅張積層板に熱にてラミネートし、次いでレジストフィルムの支持フィルム面にフォトツールを密着させ、要硬化部を紫外線等で露光硬化させる。次いで支持フィルムを剥がした後、炭酸ナトリウム等の弱アルカリ水溶液により未露光部を現像除去しレジストの回路パターンを得る。この後、銅スルーホール法の場合には、銅表面をエッチングした後、水酸化ナトリウム等の強アルカリ水溶液によって硬化レジストを剥離させ、プリント配線板を得る。また、半田スルーホール法の場合には、銅めっき及び半田めっきを施した後、硬化レジストを強アルカリ水溶液で剥離し、更に露出した銅をエッチングすることによりプリント配線板を得る。

〔0005〕 近年、このドライフィルムレジストをリードフレーム製造等の金属加工に用いる試みがなされ始めた。即ち、エッチングやめっきによる金属加工において、そのエッチングやめっきのレジストとして従来プリント配線板製造用に用いられていたドライフィルムレジストを使用しようというものである。

〔0006〕 これまで、金属加工におけるレジストは2液型の液状レジストが主流であったが、この場合、2液混合後のボットライフが短い、均一に塗工するのが難しい、作業環境が悪くなる、廃液処理が難しい等の問題があった。しかしながら、従来、プリント配線板製造に用いられていたドライフィルムレジストをそのまま用いようとしても厚みが厚すぎる、厚みを薄くしても要求される解像度が達成できない等の問題があった。

〔0007〕

〔発明が解決しようとする課題〕 本発明の目的は、上記欠点を克服し、金属加工用のレジストとして使用可能な、高解像度を有する厚みの薄い架橋硬化型樹脂組成物積層体(ドライフィルムレジスト)を提供することにある。

〔0008〕

〔課題を解決するための手段〕 本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意検討した結果、架橋硬化型樹脂組成物積層体の樹脂組成物内に紫外線吸収剤を含有させることでこれらの目的が達成されることを見いだし、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、支持フィルム(A)と架橋硬化型樹脂層(B)と保護フィルム(C)とを順次積層してなる架橋硬化型樹脂組成物積層体であ

って、架橋硬化型樹脂層（B）が、3～15個の炭素原子を有する α 、 β -不飽和カルボキシル基含有単量体の少なくとも1種を15～35重量%なる範囲で他の共重合可能な単量体85～65重量%と共に重合したバインダー用熱可塑性重合体（b-1）、1分子中に2個以上のエチレン性不飽和基を有する少なくとも1種の架橋性単量体（b-2）、光重合開始剤（b-3）及び紫外線吸収剤（b-4）とから構成され、紫外線吸収剤（b-4）が、バインダー用熱可塑性重合体（b-1）と架橋性単量体（b-2）の合計100重量部に対して0.01～1.0重量部含有され、架橋硬化型樹脂層（B）の厚みが1～30μmであることを特徴とする架橋硬化型樹脂組成物積層体にある。

【0009】本発明に用いられる支持フィルム（A）としては、一般に市販されている透明なプラスチックフィルムなら基本的に何でも使用可能であるが、紫外線を照射して樹脂組成物を硬化させる際に、この支持フィルムを通して照射するため、支持フィルム（A）は光線透過率の高いものが好ましく、また、透過光が散乱しないものが好ましい。

【0010】更には、この架橋硬化型樹脂組成物積層体を基材上に積層する際は、ホットロールラミネーターを用いるため、熱による収縮等が小さいものが好ましい。

【0011】支持フィルム（A）の具体例としては、例えば、PETフィルム（ポリチレンテレフタレートフィルム）、PENフィルム（ポリエチレンナフタレートフィルム）等が挙げられる。

【0012】支持フィルム（A）の厚みは10～40μmが好ましい。薄すぎるとラミネート時に熱収縮が起こり易く、厚すぎるとコスト的に不利であり、解像度も低下し易い。

【0013】本発明における架橋硬化型樹脂組成物（B）を構成するバインダー用熱可塑性重合体（b-1）は、炭酸ナトリウム等のアルカリ希薄水溶液で現像できるよう、3～15個の炭素原子を有する α 、 β -不飽和カルボキシル基含有単量体の一種又はそれ以上を共重合体成分として15～35重量%なる割合で共重合させることが必要である。

【0014】使用し得るこのカルボン酸型単量体の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、ケイ皮酸、クロトン酸、ソルビン酸、イタコン酸、プロピオール酸、マレイン酸およびフマル酸等があり、また、これらの半エステル類あるいは無水物も使用可能である。これらのうち最も好ましい化合物はアクリル酸とメタクリル酸である。

【0015】これらのカルボン酸型成分は、共重合体中の含有量が15～35重量%の範囲となるように用いることが必要である。共重合体中のカルボン酸型成分含有量が15重量%未満のものはアルカリ水溶液によって現像ができないか、又は、現像時間が長くかかりすぎて解

像度の低下を引き起こす。一方、該カルボン酸型成分の共重合量が35重量%を越えたものは、バターンとして残すための光硬化部もアルカリ性現像液により膨潤、除去され易くなるため、高解像度バターンを得るには現像コントロールが困難となり、また、硬化部の耐水性も低下する。

【0016】本発明における架橋硬化型樹脂組成物（B）を構成するバインダー用熱可塑性重合体（b-1）を構成する他の共重合可能な成分としては、一般式（I）

【0017】

【化2】

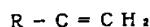


【0018】（式中、RはH、1～6個の炭素原子を有するアルキル基又はハロゲン原子である。）で示される化合物及びその環置換誘導体よりなる群から選ばれる一種又はそれ以上の化合物から成る第2の重合性化合物類を2～25重量%なる範囲で用い、更に、アルキル基が1～8個の炭素原子を有するアルキルアクリレート及びヒドロキシアルキル基が2～8個の炭素原子を有するヒドロキシアルキルアクリレートより成る群から選ばれる一種又はそれ以上の化合物から成る第3重合性物質10～40重量%と、アルキル基が1～8個の炭素原子を有するアルキルメタクリレート及びヒドロキシアルキル基が2～8個の炭素原子を有するヒドロキシアルキルメタクリレートより成る群から選ばれる1種又はそれ以上の化合物から成る第4重合性物質30～70重量%であることが好ましい。

【0019】バインダー用熱可塑性重合体（b-1）に共重合され得る第2重合性物質は、一般式（I）

【0020】

【化3】



【0021】（式中、RはH、1～6個の炭素原子を有するアルキル基又はハロゲン原子である。）で示される化合物及びその環置換誘導体である。

【0022】ベンゼン環の置換基としては、ニトロ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、カルボキシル基、スルホン基、ヒドロキシル基又はハロゲン等が挙げられ、ベンゼン環の置換残基は1～5の範囲であってよい。好ましい置換基は、メチル又はt-ブチル基等の单一アルキル基である。これらの化合物のうち最も好ましい化合物はスチレンである。

【0023】これらの第2重合性成分は、バインダー用

熱可塑性重合体 (b-1) 中、2~25重量%の範囲となるように共重合させることができると、更に好ましい範囲は3~20重量%である。該成分の共重合量が2重量%未満のものでは、優れた耐薬品性、特に耐めつき性を十分に発現できない傾向にあり、逆に該成分が25重量%を越えたものでは、得られるドライフィルムレジストの現像時間及び剥離時間が長くなり過ぎて、ドライフィルムレジストの解像度の低下を引き起ししたりする傾向がある。

【0024】バインダー用熱可塑性重合体 (b-1) 中に含有され得る第3重合性物質は、炭素原子数1~8のアルキル基を有するアルキルアクリレート及び炭素原子数2~8のヒドロキシアルキル基を有するヒドロキシアルキルアクリレートの少なくとも一種である。これらの化合物の例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブロビルアクリレート、i s o-ブロビルアクリレート、n-ブチルアクリレート、s e c-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロビルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等が挙げられる。これらの化合物のうち最も好ましい化合物は、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート及び2-エチルヘキシルアクリレートである。

【0025】これらアクリレート型成分は、本発明における光重合性または放射線硬化型樹脂組成物に適度な柔軟性を付与するため、バインダー用熱可塑性重合体 (b-1) に10~40重量%の範囲となるように共重合させることができると、更に好ましい範囲は15~35重量%である。アクリレート型成分の含有量が10重量%未満のものでは十分に柔軟性のあるドライフィルムレジストが得られず、基材への密着性が不十分で、レジストの耐めつき性や耐エッチング性が低下する傾向がある。一方、前記第3の重合性物質の共重合量が40重量%を越えたものは、逆にレジスト樹脂が柔らか過ぎて、得られるドライフィルムレジストをロールに巻いて保存する際に、レジスト樹脂が支持フィルムの間から経時に滲み出る、いわゆるコールドフロー現象の原因となる傾向がある。

【0026】バインダー用熱可塑性重合体 (b-1) 中に共重合され得る第4重合性物質は、アルキルアクリレート又はヒドロキシアルキルアクリレートと相まってバインダー用熱可塑性重合体 (b-1) に適度なTg (ガラス転移温度) を与えるために共重合されるものであり、炭素原子数1~8のアルキル基を有するアルキルメタクリレート及び炭素原子数2~8のヒドロキシアルキル基を有するヒドロキシアルキルメタクリレートの少なくとも一種である。これらの化合物の例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブロビルメタクリレート、i s o-ブロビルメタクリレート、

n-ブチルメタクリレート、s e c-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロビルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等が挙げられる。これらの化合物のうち最も好ましい化合物はメチルメタクリレートである。

【0027】これらメタクリレート成分は、バインダー用熱可塑性共重合体 (b-1) 中、30~70重量%の範囲となるように共重合させることができると、更に好ましい範囲は35~65重量%である。

【0028】本発明において使用するバインダー用熱可塑性重合体 (b-1) は、架橋硬化型樹脂組成物100重量部中に45~75重量部、好ましくは50~70重量部含有されるのが好ましい。バインダー用熱可塑性重合体 (b-1) の含有量が45重量部未満になると、得られるドライフィルムレジストの架橋硬化型樹脂層のフィルム形成性が損われ易く、十分な膜強度が得られにくく、コールドフローが発生しやすく、剥離時間も長くなる傾向にある。一方、該熱可塑性重合体 (b-1) の含有量が75重量部を越えると、樹脂組成物の柔軟性が低く、基材表面との密着力が損われ易い。また、このような樹脂組成物を露光した後の硬化膜は、現像すると表面の光沢が失われたり、十分な耐薬品性、特に耐めつき性、耐エッティング性が得られなかったりし易い。

【0029】次に、本発明における架橋硬化型樹脂組成物を構成する、1分子中に2個以上のエチレン性不飽和基を有する少なくとも1種の架橋性単量体 (b-2) について説明する。

【0030】該架橋性単量体の具体例としては、1, 3-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、ネオベンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリブロビレングリコールジ (メタ) アクリレート、2, 2-ビス [4-(メタ) アクリロイルオキシポリエトキシフェニル] プロパン、2, 2-ビス [4-(メタ) アクリロイルオキシポリブロビレンオキシフェニル] プロパン、ヒドロキシバリン酸ネオベンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、グリセリンジ (メタ) アクリレート、グリセリントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールエタンジ (メタ) アクリレート、トリメチロールエタントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリス [ポリエトキシ (メタ) アクリレート]、トリメチロールプロパントリス [ポリブロビレンオキシ (メタ) アクリレート]、イソシアヌル酸トリエチロールジ (メタ) アクリレート、イソシアヌル酸トリエチロールトリ (メタ) アクリレート、ベンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート、ベンタエリスリトールドリ (メタ) アクリレート、ベンタ

エリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールベンタ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート類、エポキシ(メタ)アクリレート類及びウレタン(メタ)アクリレート類などが挙げられ、これらは1種または2種以上を混合して使用することができる。

【0031】本発明において使用する1分子中に2個以上のエチレン性不飽和基を有する架橋性単量体(b-2)は、本発明における架橋硬化型樹脂組成物100重量部中に2.5~5.5重量部含有されるのが好ましい。該架橋性単量体(b-2)の含有量が2.5重量部未満のものはアルカリ水溶液で現像すると表面の光沢が失われたりし易い。一方、該架橋性単量体(b-2)の含有量が5.5重量部を越えたものをドライフィルムレジストとした場合には、未露光樹脂組成物が柔軟になりすぎて、コールドフロー等の不都合な問題が出易くなる。

【0032】本発明における架橋硬化型樹脂組成物を光重合させるに際して用いる光重合開始剤(b-3)としては、紫外線重合開始剤が使用され、例えば、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、t-ブチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、チオキサントン類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンジルケタール類等公知のものを用いることができ、あるいは2種以上を併用してもよい。

【0033】本発明において使用する光重合開始剤(b-3)は、通常、バインダー用熱可塑性重合体(b-1)と架橋性単量体(b-2)の合計100重量部に対して0.1~1.0重量部含有される。0.1重量部未満の場合には十分に光硬化しにくく、一方、1.0重量部を越える場合には熱的に不安定になり易い。

【0034】本発明の架橋硬化型樹脂組成物積層体は金属加工に使用されるが、通常、金属加工に用いられる基材としては、銅合金、ステンレス板、42アロイ材等が挙げられる。これらの金属基材は通常脱脂処理のみが行われ、プリント配線板材料である銅張積層板のように表面を研磨することは希である。

【0035】上記のような金属基材の表面は非常に平滑であり、架橋硬化型樹脂組成物を硬化させる場合、金属基材表面での紫外線の反射が非常に大きい。更には、金属加工用のレジストとしては、従来のプリント配線板製造に使用される架橋硬化型樹脂組成物と比較して、厚みの薄いものが要求されており、厚みが薄いと上記の基材表面における紫外線の反射(ハレーション)が大きく影響し、解像度の低下をもたらす。

【0036】金属基材表面での紫外線の反射(ハレーション)の影響を防止する方法としては、特公昭51-3

7562号、特開昭59-214847及び特開昭62-30241号各公報に、吸光性物質、いわゆる染料を添加するという方法が記載されている。しかしながら、この方法では吸光性物質の熱安定性が低かったり、吸光性物質を添加した架橋硬化型樹脂組成物に不必要的着色が起こったり、感度が低下したり、金属基材との接着性が低下したりする不具合があった。

【0037】この点を鑑み、我々は鋭意検討した結果、架橋硬化型樹脂組成物内にハレーションの影響を防止する活性エネルギー線吸収剤として紫外線吸収剤(b-4)を添加することが解像度の低下防止に非常に効果があることを見いだした。

【0038】使用される化合物は一般に用いられる紫外線吸収剤が使用可能であり、具体的にはサリチル酸系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系化合物から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

【0039】更に具体的な化合物としては、フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレート、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-(3',4',5',6'-(テトラヒドロタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート等が挙げられる。

【0040】本発明において使用する紫外線吸収剤は、バインダー用熱可塑性重合体(b-1)と架橋性単量体(b-2)の合計100重量部に対して0.01~1.0重量部含有される。0.01重量部未満の場合には十分にそのハレーション防止効果が発現せず、一方1.0重量部を越える場合にはコスト的に不利であり、感度も低下し易い。

【0041】本発明における架橋硬化型樹脂組成物には、硬化物の架橋密度を調整し、適度の柔軟性を得ることを目的として、1分子中に1個のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体を添加してもよい。化合物の例としてはフエノキシジエトキシ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、n-ブトキシメチルアクリルアミド、iso-ブトキシメチルアクリルアミド等が挙げられ、これらは1種あるいは混合して使用することができる。

【0042】1分子中に1個のエチレン性不飽和基を有する重合性単量体の使用量は、本発明における樹脂組成物を構成する1分子中に2個以上のエチレン性不飽和基を有する架橋性単量体(b-2)の使用量を越えない範囲で使用するのが好ましい。使用量を越える場合には、得られる樹脂組成物の柔軟性は向上するものの架橋密度が低くなり過ぎて硬化物の耐薬品性が低下し易い。

【0043】本発明における架橋硬化型樹脂組成物には、基材の金属表面との密着性をより一層向上させるためにテトラゾール又はその誘導体等の密着促進剤を含有させてもよい。テトラゾール又はその誘導体は、少量の添加で金属面への密着性を向上させることができ、その例としては、1-フェニルテトラゾール、5-フェニルテトラゾール、5-アミノテトラゾール、5-アミノ-1-メチルテトラゾール、5-アミノ-2-フェニルテトラゾール、5-メルカブト-1-フェニルテトラゾール、5-メルカブト-1-メチルテトラゾール等が挙げられ、これらは1種以上を併用できる。

【0044】テトラゾール又はその誘導体の使用量は、バインダー用熱可塑性重合体(b-1)と架橋性単量体(b-2)の合計100重量部に対して0.005~5重量部の範囲であることが好ましい。0.005重量部未満では基材の金属表面への密着性が不十分となり易く、一方、5重量部を越えると架橋硬化型樹脂組成物への溶解に長時間を要し、また、架橋硬化型樹脂組成物の感度も低下し易い。

【0045】本発明における架橋硬化型樹脂組成物は、必要に応じて熱重合禁止剤、染料、可塑剤及び充填剤のような成分を添加することもできる。

【0046】本発明における架橋硬化型樹脂組成物は、前記各成分を沸点のあまり高くない溶剤、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジクロロメタン、クロロホルム、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の1種又はそれ以上に溶解、混合することにより、均一な溶液状として使用することができる。これら溶剤の使用量はバインダー用熱可塑性重合体(b-1)と架橋性単量体(b-2)の合計100重量部に対して200重量部以下、好ましくは50~150重量部である。

【0047】本発明における架橋硬化型樹脂組成物の厚みは1~30μmが好ましい。1μm未満では硬化膜の

強度等に問題があり、30μmを越えると解像度が低く、使用できない。更に好ましくは5~25μmである。

【0048】本発明に使用される保護フィルム(C)としては、一般に市販されている透明なプラスチックフィルムなら基本的に何でも使用可能であり、具体例としてはPEフィルム(ポリエチレンフィルム)やPPフィルム(ポリプロピレンフィルム)が挙げられる。支持フィルム(C)の厚みは10~40μmが好ましい。

10 【0049】次に本発明における架橋硬化型樹脂組成物の使用方法について述べる。

【0050】まず第1段階として、目的とする基材の金属表面に、前記架橋硬化型樹脂組成物からなる架橋硬化型樹脂層を形成させる。

【0051】本発明における架橋硬化型樹脂組成物は、前記溶液状の樹脂組成物をポリエチレンテレフタレート等の支持フィルム上に塗布、乾燥してドライフィルムレジストとし、これを基材にラミネートして架橋硬化型樹脂層を形成させる。本発明における架橋硬化型樹脂組成物を用いてドライフィルムレジストを形成させるには、

20 ブレードコーナー、ロッドコーナー、ナイフコーナー、ロールドクターコーナー、コンマコーナー、リバースロールコーナー、トランスファロールコーナー、グラビアコーナー、キスロールコーナー、カーテンコーナー等を用いて塗布することができるが、溶剤を揮散させる必要がある。乾燥機としては可燃性有機溶剤を使用する場合には、安全性の点から蒸気による空気加熱式の熱源を備えたものを用い、乾燥機内の熱風を向流接触させる方式及びノズルより支持体に吹き付ける方式等が用いられる。乾燥機の形状は、アーチ式、フラット式等目的に合わせて選択して用いられる。

【0052】乾燥後のドライフィルムレジストにはポリエチレンやポリプロピレンのような保護フィルムをラミネートして用いることが好ましい。

【0053】ドライフィルムレジストを基材にラミネートする方法としては、当該分野で公知の各種方法を用いることができ、本発明の架橋硬化型樹脂組成物積層体の保護フィルムを剥離した後、基材面に樹脂組成物面が積層されるように、例えば、常圧熱ロール圧着法、真空熱ロール圧着法、真空熱プレス圧着法等によりラミネートする。

40 【0054】このドライフィルムレジストを基材にラミネートするとき、レジストの基材表面の傷等への埋まり込みを良くするため、通常は、120°C近くの温度をかけてラミネートする。次に、パターンを形成させるためにフォトマスクを介して架橋硬化型樹脂層の紫外線露光を行う。

【0055】次に、支持フィルム(A)を剥離した後、アルカリ現像液を用いた未硬化部分(未露光部分)の除去を行う。アルカリ現像液としては、例えば炭酸ナトリ

11

ウム水溶液、リン酸ナトリウム水溶液、炭酸カリウム水溶液を用いることができ、これらの水溶液に少量の消泡剤や界面活性剤を添加することも可能である。また、除去方法としては、最も一般的にはスプレー法が使用されるが、その一部を浸漬法で代替させることも可能である。

【0056】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

【0057】合成例1 (バインダー用熱可塑性重合体Aの成分)

下記の成分を用意した。

【0058】(重合性单量体)

メタクリル酸	50 g	10
スチレン	20 g	
メチルアクリレート	50 g	
メチルメタクリレート	80 g	
(溶剤)		
メチルエチルケトン	100 g	
イソプロピルアルコール	220 g	20
(重合開始剤)		
アゾビスイソブチロニトリル	2 g	

*

* 窒素導入口、攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた1000mlの4つ口フラスコに、窒素雰囲気下でメタクリル酸、スチレン、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、メチルエチルケトンを全量、及びイソプロピルアルコール140g、アゾビスイソブチロニトリル0.4gを入れ、攪拌しながら湯浴の温度を80°Cに上げ、その温度で2時間重合させた。次いでアゾビスイソブチロニトリルの残量を1時間置きに5回に分けて添加した後、フラスコ内温を溶剤の沸点まで上昇させてその温度で更に2時間重合させた。その後、フラスコ内温度が50°C以下になってから、イソプロピルアルコールの残量を添加して重合反応物をフラスコより取り出し、熱可塑性重合体Aの溶液を得た。尚、熱可塑性重合体Aにおける单量体混合物の重合率は99.5%以上であり、熱可塑性重合体溶液中の固体分量は38.7重量%であった。

【0059】実施例1~7、比較例1~2

合成した熱可塑性重合体Aを用いて表1の組成を有する架橋硬化型樹脂組成物溶液を調製した。

【0060】

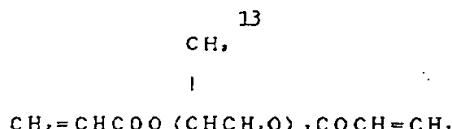
【表1】

成分	実施例							比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
熱可塑性重合体A ^(注)	60	60	60	60	60	60	60	60	60
架橋性单量体A ⁽¹⁾	30	30	30	30	30	30	30	30	30
架橋性单量体B ⁽²⁾	5	5	5	5	5	5	5	5	5
架橋性单量体C ⁽³⁾	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ペンゼンフュノン	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ミヒラーズ'ケトン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
化合物A ⁽⁴⁾	0.5								0.005
化合物B ⁽⁵⁾		0.5							
化合物C ⁽⁶⁾			0.5						
化合物D ⁽⁷⁾				0.5					
化合物E ⁽⁸⁾					0.5				
化合物F ⁽⁹⁾						0.5			

注) 固形分換算の重量部。

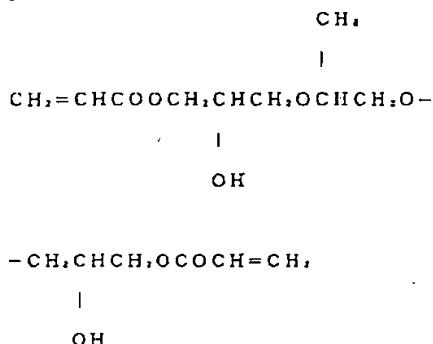
【0061】1)

50 【化4】



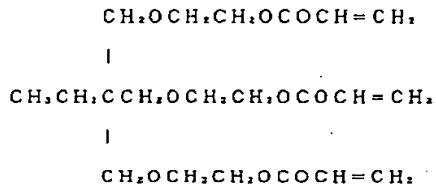
〔0062〕2)

〔化5〕



〔0063〕3)

〔化6〕



〔0064〕4) 化合物A: p-tert-ブチルフェニルサリシレート

5) 化合物B: 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン

6) 化合物C: 2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン

7) 化合物D: 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール

8) 化合物E: 2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール

9) 化合物F: 2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート

この調整した組成物溶液をプロペラ型ミキサーで攪拌し、厚さ20μmのポリエスチルフィルム上に塗工巾300mmに塗布し、次いで熱風乾燥機を用いて乾燥さ

14

せ、架橋硬化型樹脂組成物の厚さを15μmとした。続いて、その乾燥塗膜上に、厚さ30μmのポリエチレン製保護フィルムをラミネートした後、幅250mmにスリットして120mmの長さにロールに巻き取った。

〔0065〕各評価方法

・基材へのラミネート

得られたドライフィルムレジストを、保護フィルムを剥離しながら塗布膜面を脱脂処理した銅合金基材上にラミネートした。

10 〔0066〕

ラミネート条件: ラミネート温度 = 120°C

ラミネート圧力 = 1.6 kg/cm²

ラミネート速度 = 1.5 m/min

・最少現像時間

上記のラミネートしたものから支持フィルムを剥離した後、1重量%の炭酸ナトリウム水溶液で架橋硬化型樹脂層を、基材表面が露出するまで洗い落とすのに要した時間(最少現像時間)を測定した。

20 〔0067〕現像条件は下記の通りとした。結果を表2に示した。

〔0068〕現像条件 : 現像液温度 = 30°C
スプレー圧力 = 1.6 kg/cm²

・感度

上記のラミネートしたものの支持フィルム上に、三菱レイヨン(株)製25段ステップタブレットを密着させ、超高压水銀灯(ウシオ電機(株)製USH-102D)で露光秒数を変えて露光し、支持フィルムを剥離して、上記で測定した最少現像時間の2倍の時間現像した。ステップタブレットの11段残りの露光秒数を感度とした。結果を表2に示した。

〔0069〕・解像度

上記のラミネートしたものの支持フィルム上に、三菱レイヨン(株)製解像度チャートを密着させ、超高压水銀灯(ウシオ電機(株)製USH-102D)でステップタブレットの11段残りの露光秒数で露光し、支持フィルムを剥離して上記で測定した最少現像時間の2倍の時間現像した。ラインアンドスペース = 30/30 μmの状態を観察した。結果を表2に示した。

〔0070〕

〔表2〕

	最少現像時間(秒)	感度(秒)	解像度(注)
実施例 1	14. 9	6. 1	○
2.	14. 7	6. 0	○
3	14. 8	6. 1	○
4	14. 7	8. 2	○
5	14. 4	6. 3	○
6	14. 7	6. 0	○
7	14. 0	6. 2	○
比較例 1	14. 6	5. 7	×
2	14. 3	5. 8	×

注) 解像度

○: 良好。

×: ラインがつながっている。

【0071】

【発明の効果】以上から明らかなように、本発明による架橋硬化型樹脂組成物積層体は、基材の金属表面での反*

*射(ハレーション)を効果的に防止し、金属加工に必要な高解像度を有しており、金属加工業界への寄与は極めて大きい。

【手続補正書】

【提出日】平成6年4月12日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】変更

【補正内容】

【0059】実施例1~6、比較例1~2

合成した熱可塑性重合体Aを用いて表1の組成を有する架橋硬化型樹脂組成物溶液を調製した。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正内容】

【0060】

【表1】

成分	実施例						比較例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
熱可塑性 量合体(注)	60	60	60	60	60	60	60	60
單體A 1)	80	80	30	30	30	30	30	30
單體B 2)	5	5	5	5	5	5	5	5
單體C 3)	5	5	5	5	5	5	5	5
ペッソフジン	5	5	5	5	5	5	5	5
ヒラズケト	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
化合物A 4)	0.5						0.005	
化合物B 5)		0.5						
化合物C 6)			0.5					
化合物D 7)				0.5				
化合物E 8)					0.5			
化合物F 9)						0.5		

注) 固形分換算の量部。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0070

【補正方法】変更

* 【補正内容】

【0070】

【表2】

*

	最少現像時間(秒)	感度(秒)	解像度(注)
実施例	14. 9	6. 1	○
	14. 7	6. 0	○
	14. 8	6. 1	○
	14. 7	6. 2	○
	14. 4	6. 3	○
	14. 7	6. 0	○
比較例	14. 6	5. 7	×
	14. 3	5. 8	×

注) 解像度

○: 良好。

×: ラインがつながっている。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-256832
(43)Date of publication of application : 09.10.1995

(51)Int.CI. B32B 27/30
B32B 27/00
C08F 2/48
H05K 3/00

(21)Application number : 06-047510 (71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD
(22)Date of filing : 17.03.1994 (72)Inventor : YANAGASE AKIRA
FUJIWARA TADAYUKI
OTANI HIROYUKI

(54) CROSSLINK CURABLE RESIN COMPOSITION LAMINATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thin crosslink curable resin composition laminate which can be used as metal working resist and high resolution by laminating a support film, a crosslink curable resin layer made of specific crosslink curable resin composition having a specific thickness value and a protective film.

CONSTITUTION: A crosslink curable resin composition laminate is formed of a support film, a crosslink curable resin layer and a protective film. Crosslink curable resin composition for forming the layer is formed of thermoplastic polymer for binder in which one type of α , β -unsaturated carboxyl group- containing monomer having 3-15 carbons atoms of a range of 15-35wt.% is copolymerized with other copolymerizable monomer of 85-65wt.%, one type of crosslinkable monomer having two or more ethylene unsaturated groups in one molecule, photopolymerization initiator and ultraviolet absorber, wherein 0.01-10 pts.wt. of the absorbent is contained in total 100 pts.wt. of the thermoplastic polymer and the crosslinkable monomer. A thickness of the layer is 1-30 μ m.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

The Japanese Patent Office is not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention relates to the layered product which has the photopolymerization nature resin constituent in which development is possible by the alkaline aqueous solution.

[0002]

[Description of the Prior Art] the photoresist for recent-years and printed wired board production ***** -- bridge formation -- the so-called dry film resist of the structure whose hardened type resin layer was pinched in the shape of sandwiches with the protection film and the support film is used widely

[0003] bridge formation -- although the solvent development type which carries out the development elimination of the unexposed section by the chlorine-based organic solvent, and the alkali development type which carries out the development elimination of the unexposed section with an alkaline-water solution are known as a hardened type resin layer, the influence on an environment and the dry film resist alkali development type [from the profitableness of a manufacturing cost] are in use

[0004] while the operation of the alkali development type dry film resist which has a protection film and a support film exfoliates a protection film from this dry film resist first -- bridge formation -- a hardened type resin side is laminated with heat in a copper clad laminate, subsequently to the support film side of a resist film a phototool is stuck, and exposure hardening of the important point hard spot is carried out by ultraviolet rays etc. Subsequently, after removing a support film, the development elimination of the unexposed section is carried out with weak alkaline-water solutions, such as a sodium carbonate, and the circuit pattern of a resist is obtained.

Then, after etching a copper front face, by the strong-base aqueous solutions, such as a sodium hydroxide, a hardening resist is made to exfoliate in the case of the copper through hole method, and a printed wired board is obtained to it. Moreover, in the case of the solder through hole method, after performing copper plating and solder plating, a printed wired board is obtained by etching the copper which exfoliated in the strong-base aqueous solution and exposed the hardening resist further.

[0005] In recent years, the attempt which uses this dry film resist for metalworking, such as a leadframe manufacture, should have began to do. That is, in metalworking by etching or plating, the dry film resist conventionally used for the printed wired board manufacture as the etching or a resist of plating will be used.

[0006] Although the resist in metalworking had the 2 liquid type liquefied resist in use until now, there were problems, like that the work environment with it difficult [for the pot life after 2 liquid mixture to be short, and to carry out a coating uniformly] becomes bad in this case and waste fluid processing is difficult. However, there was a problem of the grade which cannot attain the resolution demanded even if it makes thin thickness whose thickness is too thick even if it is going to use conventionally the dry film resist used for the printed wired board manufacture as it is.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] thin bridge formation of the thickness which the purpose of this invention conquers the above-mentioned fault, and has an usable high resolution as a resist for metalworking -- it is in offering a hardened type resin constituent layered product (dry film resist)

[0008]

[Means for Solving the Problem] the result examined zealously that this invention persons should attain the above-mentioned purpose -- bridge formation -- it finds out that these purposes are attained by making an ultraviolet ray absorbent contain in the resin constituent of a hardened type resin constituent layered product, and came to complete this invention It is a hardened type resin constituent layered product, namely, this invention -- a support film (A) and bridge formation -- the bridge formation which comes to carry out the laminating of a hardened type resin layer (B) and the protection film (C) one by one -- bridge formation -- the thermoplastic polymer (b-1) for binders in which the hardened type resin layer (B) copolymerized at least one sort of alpha [which has 3-15 carbon atoms], and beta-unsaturation carboxyl group inclusion monomer 15 to 35% of the weight with 85 - 65 % of the weight of the monomers in which other copolymerization in a domain is possible -- At least one sort of cross-linking monomers which have two or more ethylene nature unsaturation machines in 1 molecule (b-2), It consists of a photopolymerization initiator (b-3) and an ultraviolet ray absorbent (b-4). an ultraviolet ray absorbent (b-4) carries out 0.01-10 weight section inclusion to total section of 100 weight of the thermoplastic polymer (b-1) for binders, and a cross-linking monomer (b-2) -- having -- bridge formation -- the bridge formation characterized by the thickness of a hardened type resin layer (B) being 1-30 micrometers -- it is in a hardened type resin constituent layered product

[0009] If it is the transparent plastics film generally marketed as a support film (A) used for this invention, although it is usable anything, in case ultraviolet rays are irradiated and a resin constituent is stiffened, in order to irradiate through this support film, a support film (A) has the desirable high thing of a light transmission, and that on which the transmitted lights are not scattered is fundamentally desirable.

[0010] furthermore, this bridge formation -- in case the laminating of the hardened type resin constituent layered product is carried out on a base material, in order to use a hot roll laminator, a parvus thing has the desirable deflation by heat etc.

[0011] As an example of a support film (A), PET film (the poly ***** terephthalate film), PEN film (polyethylenenaphthalate film), etc. are mentioned, for example.

[0012] The thickness of a support film (A) has desirable 10-40 micrometers. If too thin, a thermal contraction will tend to happen at the time of a lamination, if too thick, it will be disadvantageous in cost and resolution will also tend to fall.

[0013] the bridge formation in this invention -- alpha which has 3-15 carbon atoms so that the thermoplastic polymer (b-1) for binders which constitutes a hardened type resin constituent (B) can be developed in the alkali thin aqueous solutions, such as a sodium carbonate, a kind of beta-unsaturation carboxyl group inclusion monomer, or more than it -- a copolymer component -- carrying out -- 15 - 35 % of the weight -- it is required at a rate to carry out copolymerization

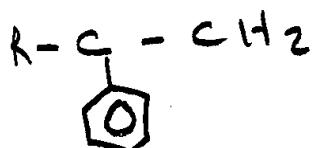
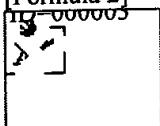
[0014] As an example of this carboxylic-acid type monomer that can be used, there are an acrylic acid, a methacrylic acid, a cinnamic acid, a crotonic acid, a sorbic acid, an itaconic acid, a ***** all acid, a maleic acid, a fumaric acid, etc., and these half-ester or anhydrides are also usable. Among these, the most desirable compounds are an acrylic acid and a methacrylic acid.

[0015] These carboxylic-acid type components need to use so that the content in a copolymer may serve as 15 - 35% of the weight of a domain. As for less than 15% of the weight of a thing, development cannot do the carboxylic-acid type component content in a copolymer with an alkaline-water solution, or development time is taken too much for a long time, and a fall of resolution is caused. On the other hand, since that to which the amount of copolymerization of this carboxylic-acid type component exceeded 35 % of the weight becomes that also swell the optical hard spot for leaving as a pattern, and it is easy to be removed by the alkaline developer, for obtaining a high-resolution pattern, development control becomes difficult, and the durability of a hard spot also falls.

[0016] the bridge formation in this invention -- the component which constitutes the thermoplastic polymer (b-1) for binders which constitutes a hardened type resin constituent (B) and in which other copolymerization is possible ***** -- a general formula [I]

[0017]

[Formula 2]

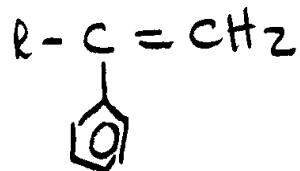
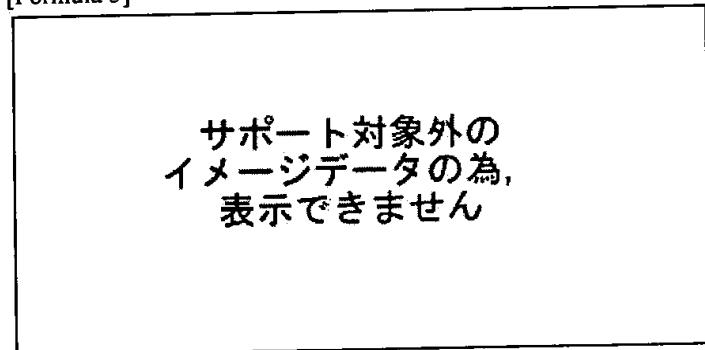


[0018] (R is the alkyl group or halogen atom which has H and 1-6 carbon atoms among a formula.) The 10 - 40 % of the weight of the 3rd-fold affinity matter which consists of a kind or the compound beyond it with which the alkyl acrylate and the hydroxyalkyl machine with which an alkyl group has 1-8 carbon atoms are chosen out of the group which consists of the hydroxyalkyl acrylate which has 2-8 carbon atoms, An alkyl group 1-8 carbon atoms It is desirable that it is the 30 - 70 % of the weight of the 4th-fold affinity matter which consists of one sort or the compound beyond it with which the alkyl methacrylate and the hydroxyalkyl machine which it has are chosen out of the group which consists of the hydroxyalkyl methacrylate which has 2-8 carbon atoms.

[0019] The 2nd-fold affinity matter by which copolymerization may be carried out to the thermoplastic polymer (b-1) for binders is a general formula [I].

[0020]

[Formula 3]



[0021] (-- R is the alkyl group or halogen atom which has H and 1-6 carbon atoms among a formula They are the compound shown by), and its ring substitute derivative.

[0022] As a substituent of the benzene ring, a nitro group, an alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, a carboxyl group, a sulfone machine, a hydroxyl, or a halogen may be mentioned, and the domains of the substitute residue of the benzene ring may be 1-5. Desirable substituents are single alkyl groups, such as a methyl or t-butyl. The most desirable compound is styrene among these compounds.

[0023] The domain with desirable still desirable carrying out copolymerization so that these 2nd-fold affinity components may serve as 2 - 25% of the weight of a domain among the thermoplastic polymer (b-1) for binders is 3 - 20 % of the weight. The amount of copolymerization of this component is in the chemical resistance excellent in less than 2% of the weight of the thing, and the inclination which cannot fully discover especially plating-proof nature, in some by which this component exceeded 25 % of the weight conversely, the development time and sublation time of a dry film resist which are obtained become long too much, and there is an inclination which causes a fall of the resolution of a dry film resist.

[0024] the hydroxyalkyl acrylate which has the hydroxyalkyl machine of the alkyl acrylate in which the 3rd-fold affinity matter which may be contained in the thermoplastic polymer (b-1) for binders has the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-8, and the carbon atomic numbers 2-8 -- at least -- a kind -- it is . As an example of these compounds, methyl acrylate, ethyl acrylate, n-propylacrylate,

iso-propylacrylate, n-butyl acrylate, sec-butyl acrylate, t-butyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxy propylacrylate, 2-ethylhexyl acrylate, etc. are mentioned. The most desirable compounds are methyl acrylate, ethyl acrylate, n-butyl acrylate, and 2-ethylhexyl acrylate among these compounds.

[0025] In order that these acrylate type component may give the photopolymerization nature in this invention, or flexibility moderate to a radiation-curing type resin constituent, the domain with desirable still desirable carrying out copolymerization so that it may become the thermoplastic polymer (b-1) for binders with 10 - 40% of the weight of a domain is 15 - 35 % of the weight. The dry film resist in which the content of an acrylate type component has enough flexibility in less than 10% of the weight of a thing is not obtained, but the adhesion to a base material is inadequate and there is an inclination that the plating-proof nature and etching-proof nature of a resist fall. On the other hand, in case that to which the amount of copolymerization of the polymerization nature matter of the above 3rd exceeded 40 % of the weight rolls and saves on a roll the dry film [that a resist resin is conversely soft] resist passed over which and obtained, it has the inclination that a resist resin causes the so-called cold-flow phenomenon which oozes from between support films with time.

[0026] the hydroxyalkyl methacrylate which has the hydroxyalkyl machine of the alkyl methacrylate which copolymerization is carried out in order that the 4th-fold affinity matter by which copolymerization may be carried out into the thermoplastic polymer (b-1) for binders may give moderate Tg (glass transition temperature) conjointly to the thermoplastic polymer (b-1) for binders with alkyl acrylate or hydroxyalkyl acrylate, and has the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-8, and the carbon atomic numbers 2-8 -- at least -- a kind -- it is . As an example of these compounds, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, n-propyl methacrylate, iso-propyl methacrylate, n-butyl methacrylate, sec-butyl methacrylate, t-butyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxy propyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, etc. are mentioned. The most desirable compound is methyl methacrylate among these compounds.

[0027] The domain with desirable still desirable carrying out copolymerization so that these methacrylate component may serve as 30 - 70% of the weight of a domain among the thermoplastic copolymer (b-1) for binders is 35 - 65 % of the weight.

[0028] the thermoplastic polymer (b-1) for binders used in this invention -- bridge formation -- it is desirable 45 - 75 weight section and that 50-70 weight section inclusion is carried out preferably in the hardened type resin constituent 100 weight section bridge formation of the dry film resist obtained if the content of the thermoplastic polymer (b-1) for binders becomes under 45 weight section -- the film plasticity of a hardened type resin layer is easy to be spoiled, sufficient layer intensity is hard to be obtained, and it is easy to generate a cold flow, and is in the inclination that sublation time also becomes long On the other hand, if the content of this thermoplastic polymer (b-1) exceeds 75 weight section, the flexibility of a resin constituent will be low and the adhesion force on the front face of a base material will be easy to be spoiled. Moreover, if a hardening layer after exposing such a resin constituent is developed, surface gloss will be lost, or sufficient chemical resistance especially plating-proof nature, and etching-proof nature are easy to be obtained.

[0029] next, the bridge formation in this invention -- at least one sort of cross-linking monomers (b-2) which constitute a hardened type resin constituent and which have two or more ethylene nature unsaturation machines in 1 molecule are explained

[0030] As an example of this cross-linking monomer, 1, 3-butane ***** (meta) acrylate, 1, 6-hexane ***** (meta) acrylate, neopentyl ***** (meta) acrylate, Polyethylene ***** (meta) acrylate, polypropylene ***** (meta) acrylate, 2 and 2-screw [4 - (meth)acryloyloxy poly ***** phenyl] propane, 2 and 2-screw [4 - (meth)acryloyloxy polypropyleneoxy phenyl] propane, Hydroxy pivalate neopentyl ***** (meta) acrylate, ***** (meta) acrylate, ***** (meta) acrylate, ***** (meta) acrylate, ***** roll ***** (meta) acrylate, trimethylolethane tri(metha)acrylate, ***** roll propane (meta) acrylate, ***** roll pro pantry (meta) acrylate, Trimethylol-propane tris [poly ***** (meta) acrylate], Trimethylol-propane tris [polypropyleneoxy (meta) acrylate], Isocyanuric-acid ***** (meta) acrylate, isocyanuric-acid ***** row ***** (meta) acrylate, Pen ***** (meta) acrylate, Pen ***** (meta) acrylate, Pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, Dipentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, Dipentaerythritol ***** (meta) acrylate, The poly (meta) acrylate, the epoxy (meta) acrylate, and urethane (meta) acrylate of polyhydric alcohol, such as dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, etc. are mentioned, and these can mix and use one sort or two sorts or more.

[0031] bridge formation of in this invention in the cross-linking monomer (b-2) which has two or more ethylene nature unsaturation machines in 1 molecule used in this invention -- it is desirable that 25-55 weight section inclusion is carried out in the hardened type resin constituent 100 weight section Surface gloss will be easy to be lost if the content of this cross-linking monomer (b-2) develops the thing of under 25 weight section with an alkaline-water solution. On the other hand, when the content of this cross-linking monomer (b-2) makes the thing exceeding 55 weight section a dry film resist, an unexposed resin constituent becomes flexible too much, and it becomes easy to come out of inconvenient problems, such as a cold flow.

[0032] the bridge formation in this invention -- as a photopolymerization initiator (b-3) which it faces making a hardened type resin constituent photopolymerize, and is used, an ultraviolet-rays polymerization initiator uses it -- having -- for example, benzophenone, ***** ketone, 4, and 4'-screw (diethylamino) Well-known things, such as a benzophenone, t-butyl anthraquinone, 2-ethyl anthraquinone, thioxan tons, benzoin alkyl ether, and benzyl ketals, can be used, or two or more sorts may be used together.

[0033] 0.1-10 weight section inclusion of the photopolymerization initiator (b-3) used in this invention is usually carried out to total section of 100 weight of the thermoplastic polymer (b-1) for binders, and a cross-linking monomer (b-2). It is fully hard to carry out optical hardening at the case of under 0.1 weight section, and on the other hand, in exceeding 10 weight section, it is easy to become unstable thermally.

[0034] bridge formation of this invention -- although a hardened type resin constituent layered product is used for metalworking, as a base material used for metalworking, a copper alloy, a stainless steel plate, 42 alloy material, etc. are usually mentioned These metal bases of grinding a front face like [only degreasing processing is usually performed and] the copper clad laminate which is a printed wired board material are rare.

[0035] the front face of the above metal bases -- very much -- smooth -- bridge formation -- when stiffening a hardened type resin

constituent, reflex of the ultraviolet rays on the front face of a metal base is very large furthermore, the bridge formation used for the conventional printed wired board manufacture as a resist for metalworking -- what has thin thickness is demanded as compared with the hardened type resin constituent, and if thickness is thin, the reflex (halation) of ultraviolet rays in the above-mentioned base-material front face will influence greatly, and will bring a fall of resolution

[0036] As technique of preventing the influence of reflex (halation) of the ultraviolet rays on the front face of a metal base, the method of adding the extinction nature matter and the so-called color in JP,51-37562,B, JP,59-214847,A, and JP,62-30241,A each official report is indicated. however, the bridge formation whose thermal stability of the extinction nature matter was low, or added the extinction nature matter by this technique -- there was fault to which tinction unnecessary for a hardened type resin constituent happens, photographic sensitivity falls to, or the adhesive property with a metal base falls

[0037] the result which we examined zealously in view of this point -- bridge formation -- adding an ultraviolet ray absorbent (b-4) as an activity energy-line absorbent which prevents the influence of halation in a hardened type resin constituent found out that an effect was in fall prevention of resolution very much

[0038] The compound used has the usable ultraviolet ray absorbent generally used, and at least one sort specifically chosen out of a salicylic-acid system, a benzophenone system, a benzotriazol system, and a cyanoacrylate system compound is mentioned.

[0039] As a concrete compound, furthermore, a phenyl ***** rate, a p-tert-buthylphenyl ***** rate, p-octyl phenyl ***** rate, 2, 4-dihydroxy benzophenone, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, 2-hydroxy-4-octoxybenzophenone, 2-hydroxy-4-dodecyloxy benzophenone, 2, and 2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone, 2 and 2'-dihydroxy-4, a 4'-dimethoxy benzophenone, a 2-hydroxy-4-methoxy-5-sulfo benzophenone, 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-5'-tert-buthylphenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-3' and 5'-G tert-buthylphenyl) benzotriazol, A 2-(2'-hydroxy-3'-tert-butyl-5'-methylphenyl)-5-***** benzotriazol, A 2-(2'-hydroxy-3' and 5'-G tert-buthylphenyl)-5-***** benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-3' and 5'-G tert-amyl phenyl) benzotriazol, 2-{2'-hydroxy-3'-(three -- ' -- ' -- four -- ' -- ' -- five -- ' -- ' -- six -- ' -- ' -- ***** -- phthalimide -- methyl)-5'-methylphenyl} benzotriazol -- The 2-ethylhexyl-2-cyano -3, 3'-diphenyl acrylate, the ethyl-2-cyano -3, 3'-diphenyl acrylate, etc. are mentioned.

[0040] 0.01-10 weight section inclusion of the ultraviolet ray absorbent used in this invention is carried out to total section of 100 weight of the thermoplastic polymer (b-1) for binders, and a cross-linking monomer (b-2). When the antihalation effect is not fully discovered to the case of under 0.01 weight section and it exceeds 10 weight section on the other hand, it is disadvantageous in cost, and photographic sensitivity also tends to fall.

[0041] the bridge formation in this invention -- the crosslinking density of a hardened material may be adjusted to a hardened type resin constituent, and the polymerization nature monomer which has one ethylene nature unsaturation machine in 1 molecule for the purpose of acquiring moderate flexibility may be added to it as an example of a compound, phenoxy diethoxy (meta) acrylate, methoxy polyethylene-glycol (meta) acrylate, n-butoxy methylacrylamide, iso-butoxy methylacrylamide, etc. mention -- having -- these -- one sort -- or it can be mixed and used

[0042] As for the amount of the polymerization nature monomer used which has one ethylene nature unsaturation machine in 1 molecule, it is desirable to use it into 1 molecule which constitutes the resin constituent in this invention in the domain exceeding the amount of the cross-linking monomer (b-2) used which has two or more ethylene nature unsaturation machines. In exceeding the amount used, although the flexibility of the resin constituent obtained improves, a crosslinking density becomes low too much and the chemical resistance of a hardened material tends to fall.

[0043] the bridge formation in this invention -- in order to raise the adhesion with the surface of metal of a base material much more, you may make a hardened type resin constituent contain adhesion accelerators, such as a tetrazole or its derivative A tetrazole or its derivative can raise the adhesion to a metal side by little addition, as the example, 1-phenyl tetrazole, 5-phenyl tetrazole, a 5-amino tetrazole, a 5-amino-1-methyl tetrazole, a 5-amino-2-phenyl tetrazole, a 5-mercaptop-1-phenyl tetrazole, a 5-mercaptop-1-methyl tetrazole, etc. are mentioned, and these can use one or more sorts together.

[0044] As for the amount of a tetrazole or its derivative used, it is desirable that it is the domain of 0.005 - 5 weight section to total section of 100 weight of the thermoplastic polymer (b-1) for binders and a cross-linking monomer (b-2). under 0.005 weight section -- the adhesion to the surface of metal of a base material -- being inadequate -- if it is easy to become and 5 weight section is exceeded on the other hand -- bridge formation -- the lysis to a hardened type resin constituent -- a long time -- requiring -- moreover, bridge formation -- the photographic sensitivity of a hardened type resin constituent also tends to fall

[0045] the bridge formation in this invention -- a hardened type resin constituent can also add a component like a thermal polymerization inhibitor, a color, a plasticizer, and a bulking agent if needed

[0046] the bridge formation in this invention -- each aforementioned component can be used for a hardened type resin constituent as the shape of a uniform solution out of the boiling point by melting [one sort, such as the solvent which is not high, for example, an acetone, a methyl ethyl ketone, a methyl cellosolve, ethylcellosolve, a dichloromethane, chloroform, methyl alcohol, ethyl alcohol and isopropyl alcohol, or] more than it, and mixing The amount of these solvents used is 50 - 150 weight section preferably below 200 weight section to total section of 100 weight of the thermoplastic polymer (b-1) for binders, and a cross-linking monomer (b-2).

[0047] the bridge formation in this invention -- the thickness of a hardened type resin constituent has desirable 1-30 micrometers In less than 1 micrometer, if a problem is in the intensity of a hardening layer etc. and 30 micrometers is exceeded, resolution is low and cannot use it. Furthermore, it is 5-25 micrometers preferably.

[0048] As a protection film (C) used for this invention, if it is the transparent plastics film generally marketed, fundamentally, anything, it is usable and PE film (polyethylene film) and PP film (polypropylene film) are mentioned as an example. The thickness of a support film (C) has desirable 10-40 micrometers.

[0049] next, the bridge formation in this invention -- the operation of a hardened type resin constituent is described

[0050] the surface of metal of the base material first made into the purpose as the 1st phase -- the above -- bridge formation -- the bridge formation which consists of a hardened type resin constituent -- a hardened type resin layer is made to form

[0051] the bridge formation in this invention -- a hardened type resin constituent -- the resin constituent of the shape of an

aforementioned solution -- a support films top, such as a polyethylene terephthalate, -- an application -- drying -- a dry film resist -- carrying out -- this -- a base material -- laminating -- bridge formation -- a hardened type resin layer is made to form the bridge formation in this invention -- although it can apply using a blade coating machine, a rod coating machine, a knife coating machine, a roll doctor coating machine, a comma coating machine, a reverse roll coater, a transfer roll coater, a gravure coating machine, a kiss roll coater, a curtain coating machine, etc. in order to make a dry film resist form using a hardened type resin constituent, it is necessary to vaporize a solvent. When using the inflammable organic solvent as a dryer, the method sprayed on a base material from the method and nozzle which carry out the counterflow contact of the hot blast in a dryer from the point of safety using the thing equipped with the heat source of the air heating formula by the steam is used. The configuration of a dryer is doubled, chosen and used for the purposes, such as an arch formula and a flat formula.

[0052] It is desirable to laminate and use a protection film like polyethylene or polypropylene for the dry film resist after xeransis.

[0053] Various technique well-known in the concerned field as the technique of laminating a dry film resist in a base material -- it can use -- bridge formation of this invention -- after exfoliating the protection film of a hardened type resin constituent layered product, it laminates by the ordinary-pressure hot-calender-roll sticking-by pressure method, the vacuum hot-calender-roll sticking-by pressure method, the vacuum heat press sticking-by pressure method, etc. so that the laminating of the resin constituent side may be carried out to a base-material side

[0054] When this dry film resist is laminated in a base material, in order to improve the bury lump by the blemish on the front face of a base material of a resist etc., the temperature of about 120 degrees C is usually applied and laminated. in order [next,] to make a pattern form -- a photo mask -- minding -- bridge formation -- ultraviolet-rays exposure of a hardened type resin layer is performed [0055] Next, after exfoliating a support film (A), a part (unexposed fraction) for the non-hard spot which used the alkali developer is removed. It is also possible to be able to use the sodium-carbonate aqueous solution, the sodium phosphate aqueous solution, and the potassium carbonate aqueous solution, for example, and to add a little defoaming agent and a little surfactant in these aqueous solutions as an alkali developer. Moreover, although a spray method is most generally used as the elimination technique, it is possible to also make the part substitute for a dip coating.

[0056]

[Example] Hereafter, this invention is concretely explained based on an example.

[0057] Synthetic example 1 The following (component of thermoplastic polymer A for binders) component was prepared.

[0058] (Polymerization nature monomer)

Methacrylic acid 50g styrene 20g methyl acrylate 50g methyl methacrylate 80g (solvent)

Methyl ethyl ketone 100g isopropyl alcohol 220g (polymerization initiator)

Azobisisobutyronitril The temperature of a water bath was raised to 80 degrees C, having put in whole-quantity and isopropyl alcohol 140g and azobisisobutyronitril 0.4g, and stirring a methacrylic acid, styrene, methyl acrylate, methyl methacrylate, and a methyl ethyl ketone under the nitrogen ambient atmosphere, and the polymerization was carried out to 1000ml 4 opening flask equipped with 2g nitrogen introduction opening, the stirring machine, the capacitor, and the thermometer at the temperature for 2 hours. Subsequently, after adding the residue of an azobisisobutyronitril in 5 steps every other hour, ** in a flask is raised to the boiling point of a solvent, it is the temperature and also the polymerization was carried out for 2 hours. Then, after the temperature in a flask became 50 degrees C or less, the residue of isopropyl alcohol was added, the polymerization reactant was taken out from the flask, and the solution of thermoplastic polymer A was obtained. In addition, the conversion of the monomer mixture in thermoplastic polymer A was 99.5% or more, and the amount of solid contents in a thermoplastic polymer solution was 38.7 % of the weight.

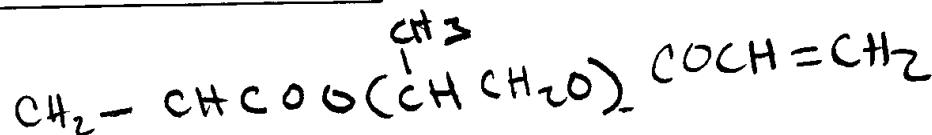
[0059] the bridge formation which has composition of Table 1 using examples 1-7 and thermoplastic polymer A compounded example of comparison 1-2 -- the hardened type resin constituent solution was prepared

[0060]

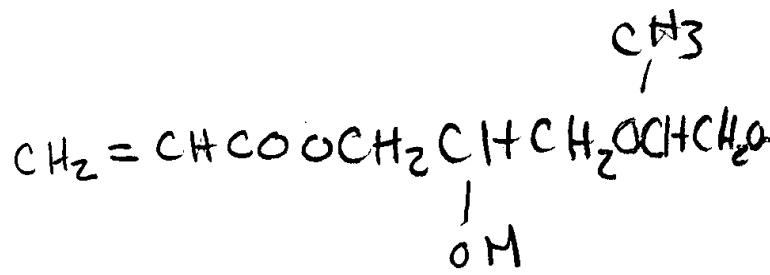
[Table 1]

サポート対象外の
イメージデータの為,
表示できません

[0061] 1)
[Formula 4]

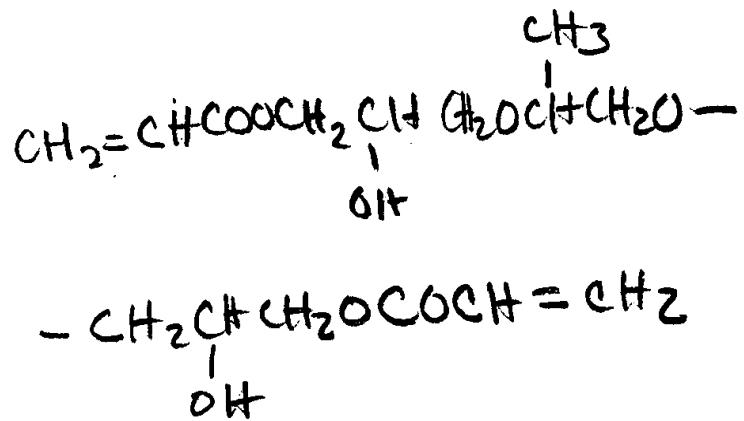


サポート対象外の
イメージデータの為,
表示できません



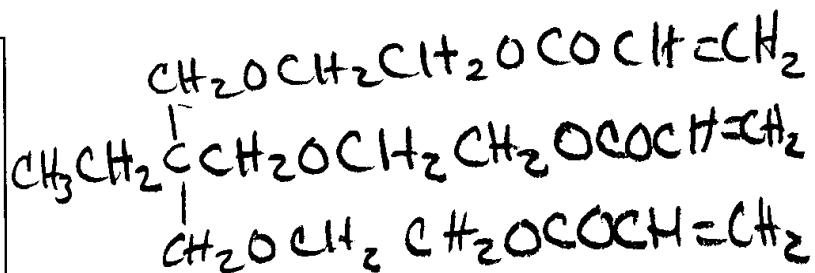
[0062] 2)
[Formula 5]

サポート対象外の
イメージデータの為,
表示できません



[0063] 3)
[Formula 6]

サポート対象外の
イメージデータの為,
表示できません



[0064] 4) Compound A: p-tert-butylphenyl ***** rate 5 compound B: 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone 6 compound C:

2-hydroxy-4-octoxybenzophenone 7 compound D: 2- The benzotriazol 8 compound

E:2-(2'-hydroxy-3'-tert-butyl-5'-methylphenyl)-5***** benzotriazol 9 compound F:2-ethylhexyl-2-cyano -3,
(2'-hydroxy-5'-methylphenyl) the constituent solution which 3'-diphenyl acrylate ** adjusted is stirred by the propeller type mixer, and
it applies in coating width of 300mm on a polyester film with a thickness of 20 micrometers, and, subsequently dries using a hot air
drying equipment -- making -- bridge formation -- thickness of a hardened type resin constituent was set to 15 micrometers Then, on
the dry paint film, after laminating the protection film made from polyethylene with a thickness of 30 micrometers, the slit was carried
out in width of face of 250mm, and it rolled round in length of 120m at the roll.

[0065] the application film surface was laminated on the copper-alloy base material which carried out degreasing processing,
exfoliating a protection film in the lamination profit ****'s dry film resist to each evaluation technique and base material

[0066]

1% of the weight after exfoliating a support film from what Lamination Condition: lamination temperature =120 degree-C lamination
pressure =1.6kg/cm² lamination speed =1.5m/min and the minimum development time above laminated of the sodium-carbonate
aqueous solution -- bridge formation -- the time (the minimum development time) which took the hardened type resin layer to wash out
until a base-material front face is exposed was measured

[0067] Development conditions were carried out as follows. The result was shown in Table 2.

[0068] development conditions : Developer temperature =30 degree-C spray pressure =1.6kg/cm² 2 and the photographic-sensitivity
above -- having laminated -- although -- a support film top -- the Mitsubishi Rayon Co., Ltd. make -- the twice of the minimum
development time which was made to stick 25 step step tablet, changed and exposed the number of exposure seconds by the ultrahigh
pressure mercury lamp (USH[by USHIO, INC.]-102D), exfoliated and measured the support film above -- time development was
carried out The number of exposure seconds of the 11 step remainder of a step tablet was made into photographic sensitivity. The

result was shown in Table 2.

[0069] - the resolution above -- having laminated -- although -- a support film top -- the Mitsubishi Rayon Co., Ltd. make -- the twice of the minimum development time which was made to stick a resolution chart, was exposed with the number of exposure seconds of the 11 of step tablet step remainder in a ultrahigh pressure mercury lamp (USH[by USHIO, INC. J-102D), exfoliated and measured the support film above -- time development was carried out A line, and space =30 / 30-micrometer status was observed. The result was shown in Table 2.

[0070]

[Table 2]

サポート対象外の
イメージデータの為,
表示できません

[0071]

[Effect of the Invention] as mentioned above, bridge formation according to this invention so that clearly -- a hardened type resin constituent layered product prevents effectively the reflex (halation) by the surface of metal of a base material, it has the high resolution required for metalworking, and the contribution to the metalworking industry is very large

[Translation done.]

* NOTICES *

The Japanese Patent Office is not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

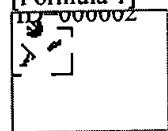
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is a hardened type resin constituent layered product. a support film (A) and bridge formation -- the bridge formation which comes to carry out the laminating of a hardened type resin layer (B) and the protection film (C) one by one -- bridge formation -- the thermoplastic polymer (b-1) for binders in which the hardened type resin layer (B) copolymerized at least one sort of alpha [which has 3-15 carbon atoms], and beta-unsaturation carboxyl group inclusion monomer 15 to 35% of the weight with 85 - 65 % of the weight of the monomers in which other copolymerization in a domain is possible -- At least one sort of cross-linking monomers which have two or more ethylene nature unsaturation machines in 1 molecule (b-2), It consists of a photopolymerization initiator (b-3) and an ultraviolet ray absorbent (b-4). an ultraviolet ray absorbent (b-4) carries out 0.01-10 weight section inclusion to total section of 100 weight of the thermoplastic polymer (b-1) for binders, and a cross-linking monomer (b-2) -- having -- bridge formation -- the bridge formation characterized by the thickness of a hardened type resin layer (B) being 1-30 micrometers -- a hardened type resin constituent layered product

[Claim 2] a claim 1 -- setting -- bridge formation -- the monomer which constitutes the thermoplastic polymer (b-1) for binders which constitutes a hardened type resin constituent (B) and in which other copolymerization is possible -- a general formula [I]

[Formula 1]



(R is the alkyl group or halogen atom which has H and 1-6 carbon atoms among a formula.) The 10 - 40 % of the weight of the 3rd-fold affinity matter which consists of a kind or the compound beyond it with which the alkyl acrylate and the hydroxyalkyl machine with which an alkyl group has 1-8 carbon atoms are chosen out of the group which consists of the hydroxyalkyl acrylate which has 2-8 carbon atoms, An alkyl group 1-8 carbon atoms That it is the 30 - 70 % of the weight of the 4th-fold affinity matter which consists of one sort or the compound beyond it with which the alkyl methacrylate and the hydroxyalkyl machine which it has are chosen out of the group which consists of the hydroxyalkyl methacrylate which has 2-8 carbon atoms the bridge formation by which it is characterized -- a hardened type resin constituent layered product

[Translation done.]